## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03288406 A

(43) Date of publication of application: 18 . 12 . 91

(51) Int. CI

H01F 1/34 C04B 35/00

(21) Application number: 02090747

(22) Date of filing: 04 . 04 . 90

(71) Applicant:

**MURATA MFG CO LTD** 

(72) Inventor:

**KONOIKE TAKEHIRO TAMURA HIROSHI** 

## (54) MAGNETIC-SUBSTANCE COMPOSITION FOR MICROWAVE AND MILLIMETER WAVE USE

#### (57) Abstract:

PURPOSE: To reduce a ferromagnetic resonance absorption half-width ( $\triangle$ H) by a method wherein one part of an Fe site of a YIG ferrite expressed by YwFe8-wO12 as a general formula is substituted for Mn and cobalt oxide and zirconium oxide are added simultaneously.

CONSTITUTION: A magnetic-substance composition for microwave and millimeter wave use is composed mainly of a composition in which, in a composition expressed by  $(Y_{1-x}Gd_x)_w(Fe_{1-y-z}Al_yMn_z)_{8-w}O_{12}$ , x y, z and w are within respective ranges of 0≤x≤0.35, 0≤y≤0.16, 0.01≤z≤0.04

and 3.02≤w≤3.06; 0.05mol% or higher and 0.2mol% or lower of cobalt oxide expressed in the form of CoO and zirconium oxide expressed in the form of ZrO2 are added to it, respectively. By using the composition, a saturation magnetization  $4\pi Ms$  can be set arbitrarily within a range of 320 to 1750 gauss. Consequently, a material having a value of  $4\pi Ms$  which is most suitable for a frequency for which the composition is used can be selected. In addition, since a temperature coefficient  $\alpha$  can be set arbitrarily within a range of -820 to -2250ppm/°C, the temperature characteristic of a magnet can be compensated when the composition is used by being combined with a permanent magnet or the like.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO& Japio

⑩日本国特許庁(JP)

00 特許出願公開

# ◎公開特許公報(A)

平3-288406

@int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)12月18日

H 01 F 1/34 C 04 B 35/00

6781-5E 8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

会発明の名称

マイクロ波・ミリ波用磁性体組成物

頭 平2-90747 创特

願 平2(1990)4月4日 **29**出

和雜 明 池

昭

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所

内

伊発 蚏 寄  $\mathbf{B}$ 村

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所

株式会社村田製作所 の出 類 人

の代理 人 弁理士 和田 京都府县岡京市天神2丁目26番10号

## 1. 発明の名称

マイクロ放・ミリ波用磁性体組成物

#### 2. 特許請求の範囲

(Y,-,Gd,)。(Fe;-,-,M,Kn,),-,O;, で表わさ れる組成において、x、y、zおよびwがそれぞ  $h \ 0 \le x \le 0.35, \ 0 \le y \le 0.16, \ 0.01 \le z$ ≤0.04、3.02≤ \* ≤3.06の範囲にある組成を主成 分とし、これにCoOの形で表わした酸化コパルト およびZrOzの形で表わした酸化ジルコニウムをそ れぞれ0.05モル%以上、0.2 モル%以下紙加合有 してなるマイクロ故・ミリ波用磁性体組成物。

#### 3. 発明の詳細な説明

#### <厳集上の利用分野>

この発明は、マイクロ彼やミリ彼などの高周紋 領域において使用される磁性体組成物に関するも のである.

#### <従来の技術>

従来、高周波用磁性体材料としては、Mn-Mg フェライト、Ni-Znフェライト、リチウムフェラ

イト、YIGフェライトなどが用いられている。 これらは、飽和磁化 (4 m Ms) の値が 500 ~ 4000ガウスを有する優れた材料である。

これらの中でもYIGフェライトは、米国特許 第3、132、105号に示されているように、 Y.Fe.O.からなる組成物にGdとUを置換すること によって4mMm および4mMm の温度係数 (α) を変化させることができるため、その使用 する固波数に最も適した4mMmの値を有する材 料を選択でき、かつ永久磁石と組み合わせて使用 する場合にはその磁石の温度特性を補償すること ができるという優れた材料であり、高安定なアイ ソレーターやサーキュレーターなどの回路繁子に 応用可能な材料である。

また、米国特許第3,419,496号によれ は、この材料は体積抵抗率ρが7.0 ×10°Ω・cm と低いが、 KnO:を添加することにより p を 4.9 × 10'\*Ω・cmまで高められるとされている。 さら に、特公昭60-55970号公報によれば、原 料のY.O.とFe.O. の混合比をそれぞれ38.63 ~

## 特開平3-288406(2)

38.45 モル%および61.37 ~60.55 モル%とした ときに強磁性共轉吸収半値幅(Δ H)を16エルス チッドにまで小さくできるとされている。

<発明が解決しようとする課題>

しかしならが、YIGフェライトは、AHや誘電損失(tan &)等の損失の値が敷がな組成の変動によって実用上支障をきたすほど太きくなるという欠点を有している。また、位相変換用案子としてこの材料を用いる場合、高い残留出来を出てりが必要となるが、Brを大きくするとtan &も大きくなってしまうという問題点がある。

この発明は上記の問題点に鑑みて、従来のYIGフェライトの欠点を改良すべくなわたものであり、Y-Pes---Ossの一般式で表わられたるYIGフェライトのYの一部をGdで置換してのを登りにし、かつFeの一部をMで置換して4をMsを任意の値に設定できると同様にするとともに、Feの一部をMnで置換すると同様にコパルトと酸化ジルコニウムを添加して

8.02≤ v ≤ 3.06の範囲にある組成を主成分とし、これに CoO の形で表わした酸化コバルトおよび ZrQ の形で表わした酸化ジルコニウムをそれぞれ 0.05モル%以上、0.2 モル%以下添加合有してなることを特徴としている。

#### <作用>

この発明によれば、4 m Maを 320 ~1750 ガウスの範囲で任意に設定でき、従って、その使用する 風波数に最も適した 4 m Maの値を有する材料を選択できる。

また、 αを~820~~2550ppm/ での範囲で任意に 設定できるため、永久磁石などと組み合わせて用 いる場合に磁石の温度特性を補償することができ る。

更に、Brが高く、かつΔ H や tan δ 等の損失の値がきわめて小さいため、ラッチング型位相変換器や高精度のアイソレーターおよびサーキュレーターへの応用に適したマイクロ波・ミリ波用磁性体を得ることができる。

上述したこの発明の目的、特徴および利点につ

わめて小さいΔHの値を実現し、さらに、YサイトとFeサイトの比をごく限られた狭い範囲に固定することにより大きなBrの値と小さな tanδの値を同時に実現させたマイクロ波・ミリ波用磁性体材料を提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段>

本発明者らはかかる問題点を解決するために鋭意の発した結果、Y-Fe---01\*の一般式で扱わられるY1Gフェライトの、Feサイトの一部をMnであまり、 Mnでは、 Mnのでは、 Mnのでは、 Mnのでは、 Mnのでは、 Mnのでは、 Mnのでは、 Mnのでは、 Mnのでは、 Mnのでものに、 Mnのでものに、 Mnのでものに、 Mnのでものに、 Mnのでものに、 Mnのでは、 Mnのでものに、 Mnのでものに、 Mnのでものに、 Mnのでものに、 Mnのでものに、 Mnのでものに、 Mnのでものに、 Mnのでものに、 Mnのでものには、 Mnのでものに、 Mnのでもに、 Mnのでは、 Mn

即ち、この発明のマイクロ故・ミリ波用磁性体 組成物は、上記の問題点を解決するために  $(Y_{1,-x}Gd_x)_{**}$   $(Fe_{1,-v-x}M_{*}Mn_x)_{***}0_{1x}$  で表わされ る組成において、x、y、z およびv がそれぞれ  $0 \le x \le 0.35$ 、 $0 \le y \le 0.16$ 、 $0.01 \le x \le 0.04$ 、

いて、以下図面を参照して実施例により説明す

#### <実施例> .

得られた球形サンプルについて、振動型磁力計 を用いて 4 π Msおよびキューリー温度 (Tc) を測 定し、 TE106 空間共振器中で10GHz における

## 特開平3-288406(3)。

ΔHを測定した。

また、円柱形サンプルについて、TH1D1 空間共 級器中で抵勧法を用いて  $10\,\mathrm{GHz}$  における  $tan\delta$  を 制定した。

ここで、  $(Y_{1-x}Gd_x)_w$   $(Fe_{1-y-x}M_yXn_x)_{a-w}0_{1a}$  で表わされる組成の、x およびy をそれぞれ  $0 \le x \le 0.35$ 、 $0 \le y \le 0.16$ の範囲に限定した理由について説明する。

好ましくない。

ここで、 $ZrD_*$ の作用は、原子価が2価のコバルトイオンを原子価が4価のジルコニウムイオンで原子価を互いに補償し、合計で3価にして $(Y_1, ... Gd_*)$ 。 $(Fe_1, ..., M_*Mn_*)$ 。 $... Volume で扱わされる組成の、<math>(Fe_1, ..., M_*Mn_*)$  サイトに電荷的に無理なくそれぞれのイオンを組込むことにある。位って、 $ZrD_*$ の代わりに $SiD_*$ 、 $TiO_*$ 、 $GeO_*$ 、 $SnO_*$ 、 $RfD_*$ 等の4価イオンの酸化物を用いても同様の効果を得ることができる。

次に、第 2 疫は、 (Yı-aGda)。 (Feɪ-y-a MyNou)。--O;。 で扱わされる組成の、 2 を変化さ せたときの例定結果である。

第2表中の試料番号26~30は、第1表中の試料番号4の組成について2を変化させたものであり、第2表中の試料番号31~35は、第1表中の試料番号11の組成について2を変化させたものであり、第2表中の試料番号36~40は、第1表中の試料番号18の組成について2を変化させたものである。

試料番号 7、 14、 21および 25のように y が 0. 16 を越えると B r が小さくなるとともに、 T c が 低 くなり好ましくない。

また、試料番号22、23、24および25のようにxが0.35を越えると A H が大きくなり好ましくない。

次に、CoOの形で表わした酸化コパルトおよび ZrO。の形で表わした酸化ジルコニウムの添加量を それぞれ O. 05 モル%以上、 O. 2 モル%以下に限定 した理由について説明する。

まず、試料番号2、9 および16はCoO および 2r0:の添加量がそれぞれ0モル%の例であり、こ の発明の範囲から除外される。

試料番号3、10および17のようにCoOおよび 2r0aの添加量がそれぞれ0.08モル%以下のもの は、Δ H の改善効果が顕著でなく、この発明の範 囲から除外される。

試料番号 5、 12および 19のように Co O および ZrO。の添加量がそれぞれ O.2 モル%を越えるものは、Δ H が大きくなるとともに B r が小さくなり

第2表中※印は、この発明の範囲外であり、それ以外はすべてこの発明の範囲内のものである。 尚、第2表に示した実験例の組成範囲を、第1表 と同じく第1図の組成図中に示した。この図面中の番号は、各試料番号を表わす。

ここで、  $(Y_1,...,Gd_x)_w$   $(Fe_1,...M_yMn_x)_{a-u}0_1 x$  で表わされる組成の、  $2 * 0.01 \le z \le 0.04$ に限定した理由について説明する。

試料番号26、31および36のように 2 が 0.01以下 になると、 Δ H が大きくなり好ましくない。

また、試料番号 30、 35 および 40のように 2 が 0.04以上になると、 Δ Η が大きくなり好ましくな

最後に、第3表は(Y,-,6d,)。(Fe,-,-,44, Mn,),-,-01, で表わされる組成の、11を変化させたともの例定結果である。

第3表中の試料番号41~45は、第1表中の試料 番号4の組成についてWを変化させたものであり、第3表中の試料番号46~50は、第1表中の試料番号46~50は、第1表中の試料番号11の組成についてWを変化させたものであ

# 特朗平 3-288406 (4)

り、第3表中の試料番号51~55は、第1表中の試料番号18の組成について『を変化させたものである。

第3表中※印は、この発明の範囲外であり、それ以外はすべてこの発明の範囲内のものである。 なお、第3表に示した実験例の組成範囲を、第 1表、第2表と同じく第1図の組成図中に示した。この図面中の番号は、各試料番号を表わす。

ここで、  $(Y_1-_6G_x)_+$   $(Fe_1-_7-_4M_7Mn_x)_6-_7O_1$ ・で表わされる組成の、  $Y \in 3.02 \le w \le 3.06$ の範囲に限定した理由について第3表および第2図を参照して説明する。

試料番号 41、 45および 51のように W が 3.02以下 になると、 tan 8 が大きくなり好ましくない。

また、試料番号 46、50および55のようにすが 3.06以上になると、Δ H が大きくなるとともに、 B r が小さくなり好ましくない。

第2回は、試料番号46~50について(Yı\_=gGz)。 (Fei\_\_\_ At, Mina)。-w0, の W と tan 5 の常用対 数値(log tan 5 ) およびBrの関係を図示した ものである。第2図から明らかなように、Y が $3.02 \le Y \le 3.06$ の範囲のみにおいて大きな $B_F$  と小さな  $tan \delta$  が同時に実現可能である。なお、第2図中の番号は、各試料番号を表わす。

第 1 表

8014	(Y1-,Gd.).(Fe1-,-,M-H1.),O11				CoO ZrO。 添加量 添加量	4 x Xe	a	RΔ	ten å	Br	Нc	Tc	
番号	×	y	2	w	1643		(ボウス)	90m/ °C	(14-55-17)	( ×10 )	( #92)	(14.52 AL)	(4)
1 2# 3# 5# 6 7#	011111	0 0.06 # # 0.16 0.20	0.02	3.64	0.1 0 0.01 0.1 0.5 0.1	0.1 0.01 0.1 0.5 0.1	1750 1220 " 1190 750 330	-7480 -2520 -2510 -2510 -2470 -2550 -2640	25 29 27 16 51 25	8.2 7.8 7.7 9.5 8.0 12.7	1410 1005 990 960 750 \$80 260	0.64 0.72 0.71 # 0.80 0.70 1.10	280 215 219 # 180 90
8 9 % 10 % 11 12 % 13 14 %	0.20	0 0.08 " 0.16 0.20	9.02	3.64	8.1 8.01 9.1 0.5 0.1	9.1 9 0.81 0.1 0.5 0.1	1470 800 880 450 280	-2090 -2010 -2000 -3990 -1940 -2240 -2390	25 33 32 17 61 30 39	6.5 6.3 6.2 6.8 6.8 8.4 9.5	1220 755 750 730 880 880 220	0.66 0.71 0.70 0.69 0.81 0.80 0.83	280 235 230 " 190 110
16 16# 17# 18 19# 20 21#	8.35	0 0.88  0.16 0.20	0.62 # # #	3.04	0.1 0 0.01 2.1 0.5 0.1	0.1 0 0.01 0.1 0.5 0.1	1120 100 639 670 320 170	-740 -918 -900 -850 -829 -1060 -1279	32 42 40 29 68 36 49	9.9 13.5 13.4 12.1 14.9 13.6 14.0	910 680 850 448 239 148	8.72 9.82 0.80 0.76 0.91 9.51 8.72	258 220 " 230 178 100
21 K 23 K 24 K 25 K	0.42	9.06 9.16 0.20	9.02	3.64	0.1 #	9.1 #	\$70 \$70 210 120	-630 -640 -650 -850	74 91 93 97	12.\$ 13.2 14.6 15.0	810 410 90 70	0.89 0.96 1.10 1.02	260 210 160 85

# 特開平 3-288406(5)

第 2 表

HOS	(Y,Gd_) = (Fe,,M,Hn.),0,.				000 000	Zr0.	4 x to	a	ΔE	ten ő	Br	Нc	To
<b>₩</b> 号	*	y	Z	*	( ( ( )	(4,4)	(#92)	pp=/*C	(IFULL)	( ×10 )	( #92)	(1k25-k)	(5)
26# 27 28 29 30#	****	0.08	0 8.01 9.02 0.04 0.06	3.04	8.1 # # #	9.1 # #	1190 1228 1180 1160	-2430 -2506 -2510 -2339 -2290	45 34 15 25 28	7.8 6.9 7.7 9.2 13.6	970 980 960 940 960	9. \$6 0. 72 0. 71 0. 69 0. 91	210 220 210
12# 13 23 35 11#	0.20	9.65 N N	0 0.01 8.02 0.04 0.06	3.04	B.1 N N N	0.1 # # #	890 900 860 870	-2070 -1970 -1990 -1870 -1910	62 40 17 34 77	6.1 4.9 6.0 9.4 21.6	740 # 730 720	0.75 0.68 0.69 0.73 0.81	240 240 230 # 220
36# 37 38 39 40#	9.35	0.88	0 0.81 0.82 8.04 8.06	3.04	0.1 # #	0.1 2 2 2 4	\$90 700 690	-670 -690 -860 -840	16 10 10 14	12.4 11.6 12.1 19.4 29.6	\$30 \$40 \$50 \$20 \$60	0.17 8.81 9.76 0.78 0.65	\$20 \$10 \$29 \$10

第 3 表

1404	(Y,,Gd	L) = (Fa; -	,.,M,H		000	2r0。 新 如 雅	4 π Xs	α	ΔH	ten 5	Br	Нc	Tc
兼号	×	y	2	-	(रीकी	ें हैं।	(#93)	pp=/℃	(Tettat)	(×10)	(#92)	(本近江)	(°C)
41# 42 43 44 45#	****	0.08 # #	0.02	3.00 3.02 3.04 3.06 3.08	0.1 2 2 2	0.1 # #	1240 # 1220 1210 1180	-2510 -2440 -2510 -2410 -2390	28 26 15 25 25	1173.6 20.1 7.7 7.9 8.9	\$10 \$30 \$50 \$20 \$60	0.85 0.71 # 8.63 0.67	220 210
46 III 47 48 49 50 III	9.20	0.68 # #	0.92	3.80 3.82 3.84 3.06 3.85	0.1 ,, ,, ,, ,,	0.1 # #	010 028 000 008 008	-1870 -1910 -1890 -1870 -1880	20 25 17 27 29	1324.9 18.8 6.0 5.8 6.5	690 710 730 690 640	8.73 9.70 9.63 9.66 8.66	240 220 230 240 220
51 # 52 53 54 55 #	0.35	9.88	0.02	3.90 3.92 3.94 3.96 3.85	0.1 #	9.1 # # #	720 690 # 680 670	-880 -890 # -780 -790	35 31 20 22 46	1226.3 16.6 12.1 11.8 14.8	\$40 \$40 \$50 476 400	0.77 0.74 0.76 0.75 0.77	220 # # 210

# 特開平3-288406(6)

組成図、第2図は第3表中の試料番号46~50について (Y,-"Gd")。 (Fei-»-、M·» Mn")α-»0; の W とtan δ の 常用対数値 (log tan δ ) および B r の関係を示したグラフである。

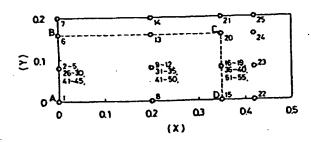
出版人代理人 弁理士 和 田 昭

以上、詳細に説明した通り、この発明にかかる マイクロ彼・ミリ故用磁性体組成物は十分に小さ いΔHと十分に小さい tanδを有し、かつ高いT c と大きなBrを有しているため、ラッチング型 位相変換器や高安定なアイソレーターやサーキュ レーターなどの回路業子への応用に大変有用な材 料である。 さらに、 (Y,\_\_Gd\_) v (Fe;\_v-c At , Kn.)...O:。 の化学式で表わられる x およびy をこの発明の範囲内で適宜変化させることによっ て、 4 mmmm 4 828 ~ 1750ガウスの範囲で任意に 設定でき、かつ、αモ-820~-2550ppm/ ℃の範囲 で任意に設定できる。従って、その使用する周波 数に最も適した4mM8の値を有する材料を選択 できるとともに、永久磁石などと組み合わせて用 いる場合に磁石の温度特性を補償することができ δ.

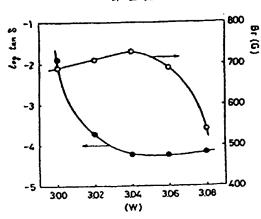
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図はこの発明にかかるマイクロ波・ミリ波 用 磁性体組成物の、 (Y,-\_,Gd\_,)。 (Fe,-,-。 M\_, Nn\_,) -- O(, の x および y の組成範囲を表わす

第 1 図



事 2 図



# 手続補正舊 (晩)

平成2年7月\_4日

特許庁長官 段

事件の表示
平成2年特許願第90747号

2. 発明の名称 マイクロ波・ミリ波用磁性体組成物

3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人

住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号

名 称 (623)株式会社村田製作所

住所 大阪市北区中津1丁目18番18号 若杉ピル (1885)

氏 名 (6757) 弁理士 和 田 電話(06) 373-1355

5. 補正の対象 明細番の「発明の詳細な説明」の概 / 2. -

# 特閉平3-288406(7)

6. 糖圧の内容

(1) 明細書第6頁13行目~第7頁4行目

「粉末を2000kg/ca<sup>®</sup>の圧力で~ tanδを測 定した。」を次の通り訂正します。

「粉末を 2000kg/cs\*の圧力で 8 mm× 8 mm× 20mmの 角柱および外径 36mm、内径 24mm、厚さ6mm のリングに成形した。これらの成形物を1460~1490でで 8 時間焼成した。このうち角柱焼結体について機械加工を行ない、直径1.3 mmの球および直径1.3 mm、長さ16mmの円柱のサンブルを得た。

得られたサンプルのうち球形サンプル について、振動型磁力計を用いて 4πMs、4πMsの温度係数(α)および キュリー温度(Tc)を制定し、TE106 空 調共振器中で10GHz におけるΔ Hを制定 した。

また、円柱形サンプルについて、 TM101 空詞共振器中で振動法を用いて 10GHz におけるten 8を制定した。

さらに、リング状サンブルについて、 導線をパイファイラー巻きにしてトロイ ダルコイルを形成し、100Bz における残 留磁束密度 (Br) および抗磁力 (Hc) を 制定した。」